

耐熱性器物およびこれを製造する方法

特願 昭39-27802
 出願日 昭39.5.18
 優先権主張 1963.5.20(アメリカ国)
 281804
 発明者 マーチン・アロイシウス・ロッシ
 ュ・ジュニア
 アメリカ合衆国オハイオ州フォス
 トリア・トーマス・ストリート
 249
 同 ジョゼフ・チャールズ・フィッシャー・ジュニア
 アメリカ合衆国オハイオ州ペレア・
 サウス・ハム・サークル 463
 ユニオン・カーバイト・コーポレ
 ーション
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
 ューヨーク・パーク・アヴェニュー
 270
 代表者 エドワード・フランシス・ラム
 パート
 代理人 弁理士 猪股清 外2名

発明の詳細な説明

本発明は主として窒化硼素と二硼化チタンの混合物から造り改善した高温性を有する耐熱性器物およびその製造法に関する。

今まで窒化硼素と二硼化チタンの混合物が有利な高温性を示すアルミニウム気化用ルツボおよびポートのような器物の製造に用いられたが、かかる器物における改良、特に高温における熱による亀裂にたいする増加した抵抗を示すことが絶えず必要とされた。

本発明の方法は硼化チタンと窒化硼素を含有する混合物を造り、この混合物を型内で熱圧することによる。本発明ではこの混合物を TiN の 1 乃至 10 重量% と残りは不純物の外に、TiB₂ の 10 乃至 89 重量% と BN の 10 乃至 89 重量% を含有するような混合物を造りこれを加熱圧縮して

形成した耐熱性器物およびその製造方法である。

使用する TiB₂ と BN は市販で得られる物質である。1:1 重量比の TiB₂ - BN 混合物は例えば不純物として 3 - 4 % の間の炭素と酸素を含有している。BN と TiB₂ 中にある酸素と炭素の混合物は高温において熱圧した TiB₂ - BN 器物の欠点の原因となるもので、本発明の根拠として BN と TiB₂ による混合物に TiN を使用すればこの有害作用を中和し、熱圧した TiB₂ - BN 器物の高温性を実質上改善することが発見された。加熱圧縮操作の結果、明らかに炭素と酸素不純物は混合した TiN と反応し、それにより高温で形成した器物の性質に無害な形に変化される。

混合物に加える TiN の量は 1 乃至 10 重量% である。約 2 乃至 4 重量% の炭素と酸素の含有量を有する TiB₂ - BN 混合物には約 4 重量% の TiN が最適の結果を示す。混合物中の炭素と酸素の量が増加するに従い、TiN の大量が使用され、その逆の場合も同様である。

本発明の実施においては、市販で得られる TiB₂、BN および TiN 粉末を増強棒を有する V 式混合機等で均一の混合物に混合する。混合物の粒子の平均大きさは 5 乃至 10 ミクロンが適当である。混合物中の TiB₂ 対 BN の比は最終生成物の希望する電気抵抗または他の性質により選択され、例えば混合物中の BN の量を増加すれば最終の生成物の電気抵抗を増加する。

適当な混合物を造った後、この材料を適当な型、例えば黒鉛の型に装入し、これを加圧下で焼成する。TiB₂ - BN 混合物を熱圧するに用いる普通の条件、例えば 1800°C 乃至 2050°C と 80 - 220 kg/cm² が用いられる。かように造った器物は容易にアルミニウム蒸発用ルツボおよびポートに形成され熱による亀裂および大気中で貯蔵中湿気にたいし優れた抵抗性を有する。

一例として TiN を添加しおよびしない TiB₂ と BN の混合物を 1850°C ± 50° および 160 kg/cm² で同一手段で加熱圧縮し、上昇温度で試験し各自の性質を測った。この熱圧した器物は長さ 25.4 cm × 直径 12.4 cm の円柱状栓の形である。

その結果を次表 I に示す。

表 I

TiB ₂ 重 量 部	B N 重 量 部	Ti N 重 量 部	混合物中の炭 素+酸素 不純物 重量%		※ 1800°の 永久膨張 (cm/cm) × 10 ⁻⁸	破 壊 温度° C	熱圧した器物 中の炭素+酸 素 不純物、 重量%	
			C	O ₂			C	O ₂
I	50	50	0	0.67	2.1	12.8	1810	0.7 2.8
II	49	49	2	—	—	8.8	1900	— —
III	46	50	4	0.7	2.1	6.1	2100	0.67 2.4
IV	49	43	8	—	—	7.2	1850	— —

※ 加圧方向に平行で測定。

永久膨張は $6.3 \times 1.3 \times 1.3 \text{ cm}^3$ の試料を 1800°C に加熱し、これを室温に冷却し最長の寸法の長さの変化を測定して測る。この試料は直径 $1.24 \text{ cm} \times$ 長さ 25.4 cm の熱圧した栓から加圧の方向に平行に 6.3 cm の寸法を有するように切断した。亀裂温度は試料の棒が破壊するまで真空で抵抗熱により決定した。

本発明による TiN 添加により熱安定性が実質上増加することがみられる。例えば表 I 中の III に示した物質から同様に造ったアルミニウム蒸発器は $1 \text{ kg}/\text{分}/\text{cm}^2$ のアルミニウム蒸発速度で 12 時間亀裂することなく操作された。TiNを加えず同一の TiB₂ と BN 材料から同一手段で造った蒸発器は同様の蒸発速度を約 1 時間で亀裂破壊した。

つぎの例はアルミニウム蒸発ポートの製造における本発明の実施を明かならしめるために示すものである。

実施例

不純物として約 1% の O₂ と 0.5% の炭素を含有する TiB₂ 粉末と不純物として約 2% の O₂ と 0.1% の炭素を含有する BN 粉を 1:1 重量比で混合した。この混合物に 4 重量% の量の TiN を加える。

☆ つぎに混合物を黒鉛の型に装入し $160 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で 1900°C で加熱圧搾する。生成した器物の試料を試験して 2000°C 以上の亀裂温度を有することが判った。平均抵抗率は定期的試験で $850 \mu\text{A}/\text{cm}$ なることが決定された。

また器物の試料を 11 日間室温で関係湿度 92% 中に置き、つぎに真空で 1500°C に加熱した。これらの試料は極めて僅か表面の割れを示したのみである。TiN を加えることなく同様の物質を同一手段で処理試験し、加熱すると 600°C 以下の温度で完全に剝離する。

かように本発明により TiN を添加すれば加熱による亀裂に対する抵抗を改善するうえに TiB₂ - BN 器物の好ましからぬ吸湿性をも減することがみられる。

次表 II は TiN を加えたものと加えないもので造った熱圧した TiB₂ - BN の平均性質の他の比較を示す。試験器物は $1850^\circ\text{C} \pm 50^\circ$ の温度で $160 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で圧搾して形成した。すべての器は TiB₂ と BN 材料の同一組成から造った。BN - TiB₂ 混合物の炭素と酸素の含有量は 2-4% で、TiN 添加量は 4% である。

II

組 成	45-55 BN	45-55 BN
重 量 部	45-55 TiB ₂	45-55 TiB ₂ + 4 TiN
比 重	2.70 - 2.80	2.80 - 2.90
g / cc		

抵抗率 $\mu\text{オームcm}(1500^\circ\text{C})$

2500-3500

2500-3500

1500°Cの曲げ強さ

210 kg/s/cm²246 kg/s/cm²

1800°C " "

280 " "

386 " "

永久膨張(1800°C)(cm/cm × 10⁻⁸)

加圧方向に垂直

4.0-5.0

1.0-2.0

加圧方向

9.0-10.0

5.0-7.0

破壊温度

真空中自体の抵抗で加熱の場合

1650-1800°C

2000-2150°C

水分感度

(室温で9.2%関係湿度で2週間続いて真空中で加熱)

600°Cで剥離

1800°Cで極めて僅か表面破碎

前記した高温安定性の利点の外に本発明の器物は全物体を通じて高度の均等比重、電気抵抗および機械的安定性を有し、これは TiN を加えない TiB₂ - BN 器物よりもまさる重要な利点である。

本発明の要旨は特許請求の範囲に示すがつきの諸点はその実施の態様である。

- 1 混合物は2乃至4重量%の集合炭素+酸素を有し、かつこの混合物には4重量%のTiNを含有せしめる特許請求の範囲2に記載の方法。
- 2 硼化チタンと窒化硼素を1:1の重量比で存在せしめる前項1の方法。
- 3 特許請求の範囲2に記載し本文に詳記した耐熱性器物の製造方法。
- 4 特許請求の範囲2に示した方法により造った

耐熱性器物。

5 本文実施例1に記載した方法により造った耐熱性器物。

特許請求の範囲

- 1 主として硼化チタン10-89重量%、窒化硼素10-89重量%および窒化チタン1-10重量%よりなる耐熱性器物。
- 2 硼化チタンと窒化硼素を含有する混合物を造り、この混合物を型内で加熱圧搾する場合に、該混合物にTiN 1-10重量%を含有せしめ、残りは不純物の外にTiB₂ 10-89重量%とBN 10-89重量%ならしめるようにしたことを特徴とする耐熱性器物を製造する方法。